Ueber das

m-Dibromchinon und Mononitrochinon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Naum Sokolowsky
aus Krementschug, Russland.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0079

Fräulein

Emma und Rudolphine Ettlinger

in freundschaftlicher Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedländer im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Theil werden liess.

Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank abzustatten.

Einleitung.

Die Gruppe der Chinone umfasst diejenigen Verbindungen der aromatischen Reihe, welche durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome entstehen.

Die erste Verallgemeinerung des Namens Chinon rührt von Wöhler her; er fasste unter dem Namen „Chinonreihe" sowohl die Derivate des Chinons, als auch des Hydrochinons und Chinhydrons zusammen. Durch die Entdeckung ähnlicher kohlenstoffreicherer Verbindungen wurde die Beziehung auch auf diese Körper ausgedehnt. Durch die Untersuchungen von Graebe[1] über die Chinongruppe und über Naphtalin, sowie von Graebe und Liebermann über Anthracen wurde der Name Chinon erweitert und ist dasselbe als allgemeine Bezeichnung für alle dem gewöhnlichen Chinon analog zusammengesetzte Verbindungen in Anwendung gekommen.

Ueber die Constitution der Chinone herrschen zur Zeit zwei Ansichten. Während das zuerst bekannte und näher untersuchte, vom Benzol abgeleitete Benzochinon von Gerhard und Kolbe[1] für Dihydrür $C_6H_2O_2H_2$, von Strecker[2] als Oxyd $C_6H_4O_2$ aufgefasst wurde, zählte es Kekulé[3] garnicht zu den Derivaten des

[1] Ann. chem. u. Ph. 146, I.

[1] Lehrb. der org. Chemie 1, 475.

[2] Berichte VIII, 759.

[3] Ann. Ch. 137, 127.

Benzols, sondern nahm an, dass die Ringbildung gelöst sei und ihm folgende ketonartige Formel zukomme:

$$CO = CH - CH = CH - CH = CO.$$

Durch Versuche von Graebe wurde zunächst nachgewiesen, dass die beiden Sauerstoffatome zusammen nur zweiwerthig sind, indem es ihm gelungen ist, durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Chinone die beiden Sauerstoffatome durch zwei Atome Chlor zu substituiren. Graebe nahm weiter an, da die Chinone sich direct zu Hydrochinonen und diese durch Oxydationsmittel wieder in Chinone zurückführen lassen, dass die beiden Sauerstoffatome unter sich gebunden seien und im Benzolkern sich in Orthostellung befinden. Durch Untersuchungen anderer Forscher wurde die Parastellung als die richtige erkannt. Petersen[1] sprach sich zuerst für die Parastellung aus. Ein directer Beweis für die Parastellung der Sauerstoffatome des gewöhnlichen Chinons wurde von Schultz erbracht, indem er nachwies, dass das Benzidin, welches bei der Oxydation Benzochinon liefert, eine Diparaverbindung ist.

Weitere Beweise für die Parastellung wurden erbracht von H. Salkowsky[2], welcher Paranitrophenol in Hydrochinon überführte; von Körner[3], welcher durch Schmelzen von Parajodphenol mit Kalihydrat Hydrochinon, durch Oxydation von Paraamidophenol Chinon erhielt.

Der Anschauung Graebe's, dass die beiden Sauerstoffatome unter sich gebunden seien, wie dies bei den Superoxyden gewisser Metalle angenommen worden ist, war Fittig entgegen getreten und erklärte sämmtliche Chinone als ketonartige Verbindungen.

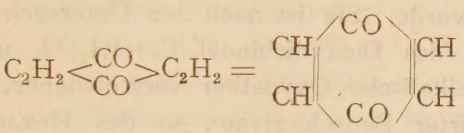
---

[1] Bericht VI, 374.

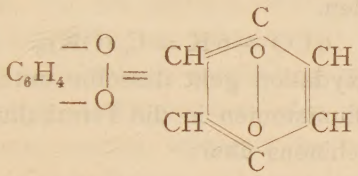
[2] Bericht VII, 1008.

[3] Ann. 137, 216.

Es käme dem Chinon demnach folgende Formel zu:



während nach Graebe folgende Constitutionsformel anzunehmen ist:



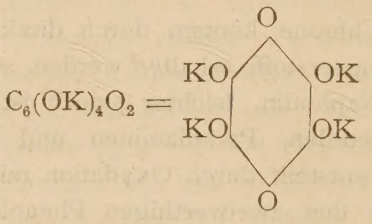
Einige Chinone können durch direkte Oxydation der Kohlenwasserstoffe erhalten werden, so das Naphtachinon aus Naphtalin, leichter jedoch ist die Bildung aus den Phenolen, Paradiaminen und Monoaminen. Aus Phenol entsteht durch Oxydation mit Chromsäure Chinon; von den zweiwerthigen Phenolen geht nur das Hydrochinon in Chinon über. Besonders sind es die primären Amine, deren Parastellung entweder frei oder durch Hydroxyl oder Amidogruppen besetzt ist, welche bei der Oxydation in saurer Lösung in Chinon übergehen. So wird Benzochinon aus Anilin, p-Amidophenol, Sulfanilsäure und p-Phenylendiamin, — Toluchinon aus p-Diamidotoluol — durch Oxydation erhalten. Auch auf synthetischem Wege ist man zu chinonartigen Verbindungen gelangt. So entsteht durch Behandlung des Bernsteinsäureesters mit Alkalimetallen der Succinylbernsteinsäureester und dieses geht bei Einwirkung von Brom in Chinonhydrodicarbonsäureester über. Besonders interessant ist die Synthese der Rhodizonsäure, welche von Gmelin[1] vor etwa 70 Jahren

[1] Handbuch der Chemie. 4. Aufl. V, 478.

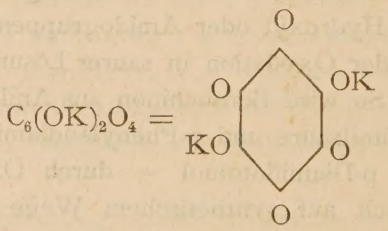
aus den Nebenproducten bei der Kaliumbereitung erhalten wurde. Sie ist nach den Untersuchungen von Nietzki[1] das Dioxydichinoyl $C_6(OH_2)O_4$ und wurde durch alkalische Oxydation verschiedener, sechsfach substituirter Benzolderivate, so des Hexaoxybenzols erhalten. Das Hexaoxybenzolkalium kann als erstes Einwirkungsproduct von Kohlenoxyd auf Kalium angesehen werden.

$$6\,CO + 6\,K = C_6(OK)_6.$$

Durch Oxydation geht dasselbe unter Abspaltung von zwei Kaliumatomen in die Tetrakaliumverbindung des Tetraoxychinons über:



und diese bei weiterer Oxydation in rhodizonsaures Kalium:



Die Rhodizonsäure ist aber vollständig identisch mit dem Dioxydichinoyl, in welchem in einem Kerne die Chinongruppe zweimal vorkommt.

Benzochinon, sowie die Homologen desselben sind kräftige Oxydationsmittel, welche schweflige Säure oxydieren, sowie Jodwasserstoffsäure unter Ausschei-

[1] Berichte XVIII, 1833.

dung von Jod zersetzen; die Chinone selbst werden hierbei in Hydrochinon übergeführt:

$$C_6 H_4 O_2 + SO_2 + 2H_2 O = H_2 SO_4 + C_6 H_4 (OH)_2$$

$$C_6 H_4 O_2 + 2JH = C_6 H_4 (OH)_2 + J_2.$$

Unter den Derivaten des Chinons beanspruchen die Halogensubstitutionsprodukte ein besonderes Interesse; sie zeigen nämlich eine weit grössere Reactionsfähigkeit, wie die meisten anderen aromatischen Halogenverbindungen; so können die Chloratome in Tri- und Tetrachlorchinon wenigstens zum Theil leicht durch Hydroxyl, Amidogruppen oder einen Schwefelsäurerest ersetzt werden, während dies bei den anderen Benzolderivaten gewöhnlich nicht möglich ist, und liegt der Grund hierfür zweifelsohne in der Anwesenheit der beiden Sauerstoffatome.

Von den Halogenverbindungen des Chinons sind die Chlor- und Bromderivate und deren Abkömmlinge näher untersucht worden.[1]

Da ich mich im speciellen Theile meiner Arbeit über ein Dibromsubstitutionsproduckt des Chinons beschäftigt habe, so seien im kurzen die bis jetzt bekannten Bromderivate angeführt.

Das Monobromchinon wurde von Sarauw[2] durch Oxydation von Monobromhydrochinon erhalten. Monobromhydrochinon entsteht mit Leichtigkeit bei der Wechselwirkung gleicher Moleküle Hydrochinon und Brom in chloroform-ätherischer Lösung. Bei der Oxydation mittelst Eisenchloridlösung bekommt man, wie schon erwähnt, das Monobromchinon von Schm. P. 55—56°.

---

[1] Journ. pra. Ch. 22, 279; Comp. red. 19, 316; Ann. 69, 300; Ann. 52, 55; Ann. 114, 309; Ann. 143, 315; Ann. 146, 1; Suppl. 6, 208; Suppl. 8, 13, Zeitschr. für Ch. 1863, 340; Ber. d. Deut. Ch. Ges 13, 1427.

[2] Ann. 209, 105.

Ferner beim Behandeln von Chinon mit concentrirter Bromwasserstoffsäure[1], sowie beim Verseifen seines Diacetyläthers mit verdünnter Schwefelsäure[2] bekommt man das Monobromhydrochinon, welches durch Oxydation in Monobromchinon überführbar ist.

Das Tribromchinon entsteht nach Stenhouse[3] als Nebenproduct bei der Ueberführung von Bromanil in Bromhydranil durch schweflige Säure. Stenhouse gibt an, dass die von ihm erhaltene Substanz wegen ihrer Aehnlichkeit mit Trichlorhydrochinon als Tribromhydrochinon angesehen werden müsse. Bei der Oxydation bekommt man ein Chinon, welches sich sehr ähnlich dem Trichlorchinon verhält. Stenhouse konnte wegen Mangel an Substanz eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers nicht vornehmen. Sarauw[4] beschäftigte sich später mit diesem Körper und gelang zu dessen Synthese, indem er von folgender Annahme ausging. Wenn Monobromchinon durch Addition von einem Molekül Bromwasserstoffsäure in Dibromhydrochinon übergeht, so wäre es zu erwarten, dass aus dem Dibromchinon in gleicher Weise Tribromhydrochinon entstehen würde. In der That bekam er Tribromhydrochinon, aber nebenbei auch Tetrabromhydrochinon. Er erklärte dies dadurch, dass das Dibromchinon stark oxydirend auf Bromwasserstoffsäure wirkt, so dass Brom frei wird, welches alsdann die Entstehung der beiden gebromten Hydrochinone veranlasst. Sarauw hat das Tribromhydrochinon noch durch Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Chinon dargestellt:

---

[1] Berich. XII, 1504.
[2] Ibid. XV, 665.
[3] Ibid. Suppl. 8, 20.
[4] Ann. Ch. u. Ph. 209, 117.

$$C_6 H_4 O_2 + 2Br_2 = C_6 H (OH)_2 Br_3 + BrH.$$

Von Tribromhydrochinon gelangte er durch Oxydation mit überschüssigem Eisenchlorid zu Tribromchinon von Schm. P. 147°.

Stenhouse[1] erhielt bei seiner Untersuchung über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Bromanil ein Tribromhydrochinon, aus welchem er durch Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure ein Tribromchinon bekam. Das Tribromchinon war nach den physikalischen, wie chemischen Eigenschaften dem dreifach gechlorten Chinon ähnlich. Das Tetrabromchinon wurde zuerst von Stenhouse[2] beim Kochen von Pikrinsäure mit Brom und Wasser erhalten; aber die so erhaltene Menge war nur gering im Verhältniss zu den angewandten Quantitäten Brom und Pikrinsäure, während Brompikrin das Hauptproduct war. Nach Sarauw[3] entsteht das Bromanil aus 1 Molekül Hydrochinon, in Eisessig gelöst, und 4 Mol. Brom oder aus 1 Mol. Chinon und 3 Mol. Brom. Hübner[4] erhielt bei der Bereitung der Brombenzoesäure aus der möglichst gereinigten Benzoesäure mit Brom in wässeriger Lösung Bromanil. Hlasiwetz, Habermann[5] erhielten das Bromanil beim Erhitzen von Albuminaten mit Brom und Wasser auf 100°.

Das Dibromchinon erhielt Sarauw[6] sehr leicht, indem er das Monobromchinon bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Bromwasserstoffsäure behandelte und Dibromhydrochinon erhielt. Bei der Oxydation dieses

[1] Ann. Spl. 8, 20.
[2] Ann. 91, 307.
[3] Ann. d. Ch. u. Ph. 209, 116.
[4] Ann. d. Ch. u. Ph. 143, 255.
[5] Ann. d. Ch. u. Ph. 159, 320.
[6] Ann. d. Ch. u. Ph. 209, 109.

Dibromhydrochinons mittelst Eisenchloridlösung bekam er das Dibromchinon von Schmelzpunkt 188°.

Nach Benedikt[1] bekommt man dasselbe Dibromhydrochinon, indem man in eine erwärmte Lösung von 1 Theil Hydrochinon in 10 Theilen Eisessig, 3 Theile mit dem doppelten Volum Eisessig vermischtes Brom tropfenweise einfliessen lässt. Bei der Oxydation bekam er denselben Körper, welcher dem von Sarauw erhaltenen vollkommen identisch ist, Schm. P. 188°.

Böhmer[2] stellte bei seiner Untersuchung des Diazophenols, aus diesem einige Substitutionsproducte dar, mitunter auch das p. Diazodibromphenol. Um festzustellen, ob wirklich ein p. Diazodibromphenol vorliegt, kochte er das Diazodibromphenol mit Chlorcalciumlösung, in der Hoffnung, ein Dibromdioxybenzol resp. Dibromhydrochinon zu bekommen.

Er meinte nämlich, dass wenn nun der in Frage stehende Körper eine Diazoverbindung ist, so müsste er durch Aufnahme der Elemente des Wassers ein Dibromdioxybenzol, in vorliegendem Falle ein Dibromhydrochinon sich nach folgender Gleichung bilden:

$$C_6H_2Br_2 <^{O}_{N}> N + H_2O = C_6H_2Br_2 <^{OH}_{OH} + N_2.$$

Er verfuhr nach angegebener Weise und oxydirte mittelst Eisenchloridlösung und Salzsäure und bekam einen gelben, stechend richenden Körper, welcher der Analyse nach und im Allgemeinen in seinen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit gechlorten Chinonen zeigte. Schm. P. 76°.

Schulz und Löwy[3] erhielten ein Dibromchinon

[1] Monatshefte f. Ch. 1, 345.
[2] Journ. für pr. Ch. [2] 24, 464.
[3] Ann. Ch. u. Ph. 210, 158.

folgender Weise: Tribromphenol wurde nach Körners[1] Angaben durch Bromiren von Phenol dargestellt und in eine entsprechende Menge durch Eis gut abgekühlter rother rauchender Salpetersäure eingetragen und darauf einige Zeit sich selbst überlassen. Es schieden sich glänzende Blättchen aus, die bei 122° schmelzen.

Prunier[2] stellte auch ein Dibromchinon dar, welches durch den Schmelzpunkt von den drei erwähnten Dibromchinonen sich unterschied.

Otto Heinichen[3] hat bei der Oxydation der Dibromsulfanilsäure mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure ein Dibromchinon bekommen, welchem er die Formel von M-Dibromchinon zuschreibt. Schm. p. 131°.

Es sind demnach 4 Dibromchinone von verschiedenen Schmelzpunkten dargestellt worden, während theorethisch nur 3 möglich sind. Da ohne Zweifel einige Dibromchinone nicht richtig waren, so übernahm ich deren Untersuchung, in der Hoffnung, den Widerspruch zu lösen. In der That gelang es mir, ein Dibromchinon darzustellen, welches vollkommen mit dem von Heinichen gefundenen übereinstimmt. Schon früher wies Heinichen darauf hin, dass sein Körper allen Eigenschaften nach mit dem von Löwy und Schulz übereinstimmte. Er erklärt den Unterschied der Schmelzpunkte dadurch, dass die Körper von Löwy und Schulz nicht vollkommen rein waren. In der That genügen schon äusserst geringe Verunreinigungen, um den Schmelzpunkt zu erniedrigen. So wurde das Metadibromchinon aus denselben Lösungsmitteln in derselben Krystallform auch bei wiederhol-

---

[1] Ann. Ch. u. Ph. 137, 199.

[2] Ann. Ch. [5] 15, 67

[3] Bericht 22, 804c

tem Umkrystallisiren bei der einen Darstellung mit dem Schmelzpunkt 129°, bei einer anderen mit dem richtigen Schmelzpunkt 131° gefunden.

Ueber Nitroderivate des Chinons und Hydrochinons war bis zu den Untersuchungen von Nietzki[1] so gut wie nichts bekannt.

Das Hydrochinon, obwohl an und für sich vollständig beständig, wird durch Oxydationsmittel leicht in Chinon übergeführt. Aus diesem Grunde gelang es Nietzki anfangs nicht, Nitroderivate zu erhalten, da die Salpetersäure oxydirend auf die Hydroxylgruppen wirkte. Er gelangte zu den Nitroderivaten, indem er die Hydroxylwasserstoffe durch Säure oder Alkoholreste ersetzte, wodurch das Hydrochinon gegen Oxydationsmittel unempfindlich wird. Das Arbutin, ein in der Natur vorkommender Körper, entspricht diesen Anforderungen, in ihm ist der Hydroxylwasserstoff durch einen Rest der Glycose ersetzt; es ist also ein Glycosid des Hydrochinons. Durch Behandlung mit Schwefelsäure zerfällt es in Hydrochinon und Glycose, und aus ihm erhielt auch zuerst Strecker[2] durch Spaltung des Dinitroarbutins ein Dinitrohydrochinon. Dieser Körper stimmt mit dem von Nietzki auf folgende Weise dargestellten überein:

Das fein gepulverte Diacetyldinitrohydrochinon wird unter stetem Umrühren in kleinen Portionen in stark abgekühlte koncentrirte Schwefelsäure eingetragen. Nach erfolgter Lösung lässt man noch einige Zeit stehen, wobei die Ausscheidung des Dinitrohydrochinons bereits beginnt; sie wird beim Zusatz von Wasser so vollständig, dass ein Ausschütteln mit

[1] Ann. d. Ch. u. Ph. 215, 125.
[2] Ann. Ch. CXVIII, 295.

Aether unterbleiben kann. Die Krystalle schmelzen bei 135—136°. Biedermann und Ledoux[1] fanden beim Kochen von Dinitro-p-Phenylendiamin mit Natronlauge, worin sich dieses schon in der Kälte löst, ein Isodinitrohydrochinon. Die gelbe Verbindung, welche durch Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen dunkelrothen Flüssigkeit gewonnen wird, ist undeutlich krystallinisch. Sie schwärzt sich bei hoher Temperatur und explodirt, ohne zu schmelzen.

Von den Aethern des Dinitrohydrochinons wurde dargestellt: Monomethyldinitrohydrochinon von Wesselski und Benedikt[2], Dimethyldinitrohydrochinon von Habermann[3], Monoaethyldinitrohydrochinon und Diaethyldinitrohydrochinon von Nietzki[4], Diacethyldinitrohydrochinon von Nietzki[5] und Diisobutyldinitrohydrochinon von Schubert[6], Trinitrohydrochinon ist unbekannt; seine Aether sind dagegen erhalten worden, wie Dimethyltrinitrohydrochinon von Habermann[7] und Diaethyltrinitrohydrochinon von Nietzki.[8]

Das Trinitrohydrochinon ist unbekannt. Von seinen Derivaten ist bis jetzt nur das Diisobutyltetranitrohydrochinon von Schubert[9] dargestellt.

Von Mononitrohydrochinon waren bis vor kurzem nur seine Aether bekannt: Monomethylmononitrohydrochinon von Wesselski und Benedikt[10], Dimethylmono-

[1] Ber. d. D. Chem. Ges. 7, 1532.
[2] Monatschr. f. Ch. 2, 370
[3] B. d. D. Ch. G. 11, 1037.
[4] B. d. D. Ch. G. 11, 1448; 12, 41.
[5] Ann. d. Ch. u. Ph. 215, 150.
[6] Monatschr. für Ch. 3, 686.
[7] B. d. D. Ch. G. 11, 1038.
[8] Ber. d. D. Ch. Ges. 11, 1448.
[9] Monatschr. f. Chem. 3, 686.
[10] Monatschr. f. Chem. 2, 370.

nitrohydrochinon von Habermann[1], Monoaethylaether von Wesselsky und Benedikt[2], Diäthyläther von Nietzki[3], Dipropionyläther von Hesse[4] und Monobenzyl- und Dibenzyläther von Schiff und Pelizzari.[5] Erst vor kurzem stellte Elbs[6] das Mononitrohydrochinon dar. Er gelangte zu diesem Körper durch Anwendung eines ganz neuen Oxydationsmittels, nämlich des überschwefelsauren Ammoniaks, mit welchem er das o-Nitrophenol zu Mononitrohydrochinon oxydirte. Seine Bestrebung, dieses Mononitrohydrochinon durch Oxydation in das Mononitrochinon überzuführen, hatten keinen Erfolg.

Zeitlin versuchte, das Mononitrochinon durch Oxydation des Nitroamidophenols zu erhalten, doch gelang es ihm nicht, auf diesem Wege diesen Körper zu fassen und zu untersuchen. Auf Veranlassung des Herrn Professor Friedländer habe ich nun die Darstellung dieses Nitrochinons übernommen; als Ausgangsmaterial diente mir das von Zeitlin erhaltene Nitroamidophenol, welches unter geeigneten Bedingungen oxydirt, glatt und in guter Ausbeute das bis dahin so schwer darzustellende Nitrochinon liefert.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über das vorher erwähnte Dibromchinon und das Nitrochinon seien im folgenden experimentellen Theile dargelegt.

---

[1] Ber. d. D. Ch. Ges. 11, 1037.
[2] Mon. f. Chem. 2, 370.
[3] Ber. d. D. Ch. Ges. 12, 39.
[4] Ann. d. Ch. 200, 242.
[5] Ann. 221, 371.
[6] Elbs 15, 16, 179.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Dibrom-p-Nitrophenols.

Von den bis vor kurzem gebräuchlichsten Methoden zur Darstellung von Dibromparanitrophenol ist diejenige hervorzuheben, deren sich Brunk[1] bedient hatte. Diese besteht in der Bromirung des Paranitrophenols. Eine gewisse Quantität Paranitrophenol wird in eine berechnete Menge Brom eingetragen und gut gemischt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms krystallisirt man den Körper aus Benzol um.

Von der unangenehmen Arbeit mit Brom abgesehen, ist diese Operation mit grossem Zeitverbrauch verbunden und liefert sie ein Gemisch von Mono- und Dibromchinon. Da mir grössere Quantitäten Dibromparanitrophenols nöthig waren, war ich eine längere Zeit damit beschäftigt, eine solche Methode zur Darstellung von Dibromparanitrophenol aufzufinden, die bei möglichst geringem Zeitaufwande möglichst grosse Ausbeuten lieferte. Es gelang mir dies, indem ich das Paranitrophenol in alkalischer Lösung mit Brom, gelöst in Bromkaliumlösung, behandelte. Die Darstellung ist eine sehr einfache:

Paranitrophenol wird in der 60fachen Menge Wasser warm gelöst und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Zu dieser lauwarmen Lösung wurde die berechnete Menge Brom, in Bromkalium gelöst, zugegeben.

[1] Zeitschr. 1867, 204.

Sofort scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltrirt, gut mit Wasser ausgewaschen und aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt, wobei man fast weisse Nadeln bekommt, die bei 141° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt vollkommen mit dem von Brunk und Körner[1] angegebenen überein.

Dibrom-p-Amidophenol.

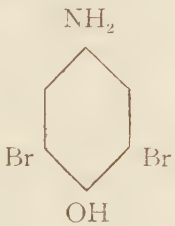
Das Dibromparamidophenol wurde von Möhlau[2] sowie von Lellman und Grothmann[3] durch Reduction von Dibrom-p-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure resp. Essigsäure, von Böhmer[4] durch Reduction von Dibrom -p-Diazophenol dargestellt. Die genannten Autoren geben die Schmelzpunkte 178°[4], 180°[2] und 190°[3] an. Es ist wahrscheinlich, dass diese Differenzen zum Theil dadurch bedingt sind, dass es nicht ganz leicht ist, die Reduction auszuführen, ohne dass ein partieller Ersatz des Broms durch Wasserstoff stattfindet. Ich gewann die Verbindung nach den Angaben von Möhlau[2] durch Behandeln von reinem Dibrom-p-Nitrophenol mit wenig mehr als der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure in der Kälte. Man verfährt auf folgende Weise:

Zinnchlorür und Salzsäure werden zusammen gemischt und auf 0° oder noch niedriger abgekühlt. Zu dieser Lösung wird das fein pulverisirte Dibromnitrophenol hinzugegeben, wobei dafür gesorgt werden muss, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Begegnet man der auftretenden Erwärmung durch äussere Kühlung nicht, so erhält man Producte von niederem

[1] Journ. f. pr. Chem. 1876, 448.
[2] Ber. d. D. Ch. Ges. 15, 2493; 16, 2845.
[3] Ber. d. D. Ch Ges 17, 2731.
[4] Journ. f pr. Chem. 24, 469.

Schmelzpunkte und geringerem Bromgehalt; eine Erscheinung, die auch bereits von Schliepper[1] beobachtet wurde.

Nach dem Eintragen der Substanz wird das Product bei gewöhnlicher Temperatur (nicht über 20°) einige Zeit stehen gelassen. In den meisten Fällen löst sich das gebildete Zinndoppelsalz des Reductionsproducts in Salzsäure auf; wenn manchmal der Fall nicht eintritt, d. h. das Zinndoppelsalz unlöslich bleibt, so ist es zweckmässig, zur Auflösung desselben Alkohol hinzuzufügen, wonach durch Einleiten des Salzsäuregases das Chlorhydrat des Reductionsproductes sich ausscheidet. Die ausgeschiedenen Krystalle filtrirt man ab, wäscht sie mit concentrirter Salzsäure einige Mal aus und trocknet sie. Um das Salzsäuresalz vollkommen rein zu bekommen, ist es zweckmässig, die trockene Masse in wenig Wasser aufzulösen und mittelst Salzsäuregases das Chlorhydrat wieder auszuscheiden. Die erhaltenen Krystalle zersetzt man mit Natriumbicarbonat. Man gewinnt so das freie Dibrom-p-Amidophenol



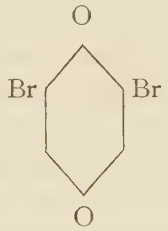
im Zustande fast völliger Reinheit.

Aus verdünnter Essigsäure oder aus Alkohol krystallisirt es in feinen weissen Nadeln, welche bei 190° schmelzen. Ausbeute 39 gr, Theorie 45 gr, also 87 %.

[1] Ber. d. D. Ch. Ges. 25, 552.

Das so erhaltene Dibrom-p-amidophenol besitzt denselben Schmelzpunkt, wie das von Lellman und Grothmann, sowie von Friedländer[1] und Stange[1] bei der Spaltung des Tetrabromphenolphtaleinoxims durch Schwefelsäure erhaltene Dibrom-p-Amidophenol. Es unterscheidet sich nur vielleicht von dem durch Friedländer und Stange erhaltenen Körper durch eine grössere Beständigkeit beim Umkrystallisiren.

m-Dibromchinon.



Zur Darstellung dieses Körpers wird auf folgende Weise verfahren:

Dibrom-p-amidophenol wird in einer 50fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure und fast mit dem gleichen Gewicht in Wasser gelösten Kaliumdichromat unter Umschütteln versetzt. Die Reaction verläuft schon in der Kälte; durch ganz gelindes Erwärmen wird sie beschleunigt. Nachdem das Kaliumdichromat eingetragen ist, scheiden sich nach einigen Minuten goldgelbe Flocken aus, welche sehr leicht durch den charakteristischen Geruch sich als Chinon kennzeichnen. Aus dem Filtrat können weder durch Aufkochen und Abkühlen, noch durch Ausziehen mit Aether nennenswerthe Mengen des Chinons erhalten werden; je rascher die Reaction vor sich geht, desto reiner ist das Endproduct und desto

[1] Ber. d. d. Ch. Ges. 26, 5114, 2261.

besser die Ausbeute. Die Lösung vor der Oxydation darf nicht zu concentrirt sein, auch ist ein Ueberschuss von Schwefelsäure und Kaliumdichromat und Erhöhung der Temperatur über 30° zu vermeiden, denn dabei wird das Endproduct dunkler und unreiner. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das Dibromchinon in grossen goldgelben irisirenden Blättern. Das Dibromchinon schmilzt bei 130°—131°. Zu diesem Schmelzpunkte ist zu bemerken, dass schon äusserst geringe Verunreinigungen denselben erniedrigen; so wurde das Metadibromchinon aus denselben Lösungsmitteln in derselben Krystallform auch bei wiederholtem Umkrystallisiren bei der einen Darstellung mit dem Schmelzpunkte 129°, bei einer anderen mit dem Schmelzpunkte 131° erhalten. Dasselbe erwies sich identisch mit dem von Otto Heinichen[1] aus Dibromsulfanilsäure erhaltenen Dibromchinon. Diese Identität veranlasst mich, den Schmelzpunkt 131° als den richtigen zu betrachten.

Das Dibromchinon ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Aus heisser, sehr verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt es in schönen gelben Nadeln, während es aus der Lösung in starkem Alkohol in Blättern erhalten wird. Es sublimirt nicht ohne theilweise Zersetzung, schon bei 100° in grossen goldgelben Blättern vom Schmelzpunkt 131°. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Die Haut wird von diesem Körper dauernd schwarz gefärbt.

Am nächsten kommt dem beschriebenen Dibromchinon in seinen Eigenschaften dasjenige von Lewy und Schultz[1] mit dem Schmelzpunkt 122° erhaltene;

[1] Ann. d. Ch. u. Ph. 253, 285.
[2] Ann. d. Chem. u. Ph. 210, 158.

Lewy und Schultz erhielten durch Behandlung von Tribromphenol mit rauchender Salpetersäure »unter gewissen noch nicht näher aufgeklärten Bedingungen« Armstrong's Orthobromdinitrophenol, öfters jedoch an dessen Stelle Dibromchinon.[1] Der Oxydationsprocess verläuft also nicht so glatt, wie derjenige des Trichlorphenols zu Dichlorchinon, weshalb denn auch Lewy und Schultz nichts von der Constitution ihres neuen Dibromchinons berichten. Den Widerspruch, der in den Literaturangaben über die Dibromchinone, deren — wie schon erwähnt — 4 dargestellt worden sind, glaube ich aufgelöst zu haben. Es existiren jetzt demnach alle drei nach der Theorie möglichen Dibromchinone:

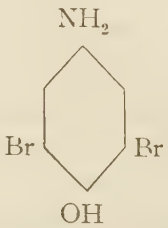
o-Dibromchinon
p-Dibromchinon

und das von mir und mit dem von Heinichen dargestellten übereinkommende

m-Dibromchinon.

Da nun das von Schultz und Lewy erhaltene Dibromchinon unrein ist und diese Chemiker seine Constitution nicht angeben, so kann es nicht in Betracht gezogen werden.

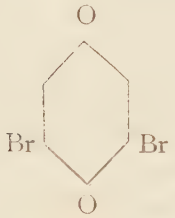
Da die Constitution des Dibrom-p-Amidophenol durch die Formel



auszudrücken ist, wie dies bereits bewiesen ist, so

[1] Ber. d. d. Ch. G. 13, 1429.

kommt dem beschriebenen Dibromchinon folgende Formel



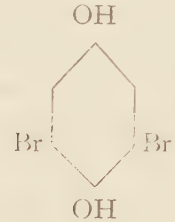
zu.

Es ist sonach m-Dibromchinon. Die ausgeführte Analyse hat folgende Resultate gegeben:

Brombestimmung: abgewogene Substanzmenge 0,373 g; erhalten 0,525 g AgBr, entsprechend 0,224 g Br.

Berechnet für $C_6H_2(Br_2.)O_2$:	Gefunden:
$Br_2 = 60{,}15\,\%$	60,05 %

m-Dibromhydrochinon.



Beim Kochen des m-Dibromchinons mit schwefliger Säure geht dasselbe als Dibromhydrochinon in Lösung. Schon beim Filtriren der warmen Lösung scheiden sich feine schwach rosa gefärbte Nadeln aus, welche beim Erkalten der Lösung in reichlicher Menge sich vermehren. Dieses Dibromhydrochinon schmilzt bei 162°. Bei der Oxydation geht es wieder in das entsprechende Chinon über.

Verhalten des m-Dibromchinon gegen alkalische Laugen.

Die Einwirkung von Laugen auf die Dihalogenverbindungen des Chinons bildete schon öfters den

Gegenstand eingehender Untersuchungen, ohne dass es jedoch gelungen ist, die hierbei stattfindende chemische Umsetzung genau festzustellen. Carius[1] hat die Beobachtung gemacht, dass Dichlorchinon selbst von verdünnter Kalilauge und Barytwasser rasch verändert wird, dass zunächst eine intensive Grünfärbung der Dichlorkrystalle eintritt und dass diese hierauf in der überschüssigen Lauge schnell unter Braunfärbung der Flüssigkeit sich lösen. Aus den Lösungen in überschüssiger Kalilauge hat Städler[1] die Ausscheidung feiner Prismen wahrgenommen. Durch Uebersättigen solcher alkalischen Lösung mit Säure und Extrahiren mit Aether gelang es Carius, neben Spuren einer organischen Säure auch noch Dichlorhydrochinon zu isoliren. Die entstandene organische Säure konnte er wegen zu geringer Ausbeute nicht näher untersuchen; jedoch spricht er die Vermuthung aus, dass dieselbe Chloranilsäure sei und die Reaction wahrscheinlich nach folgendem Schema verlaufe:

$(C_6 H_2 Cl_2 O_2)_2 + KOH = C_6 H R Cl_2 O_3 + C_6 H_4 Cl_2 O_2$.

Auch wurden diese Versuche von Benedikt[2] mit Dibromchinon, welches er nach dem von Sarauw angegebenen Verfahren dargestellt hatte, wieder aufgenommen, ohne dass es ihm indessen gelungen war, Chloranilsäure zu isoliren.

Sarauw wiederholte die Versuche mit Dibromchinon. Als Endproduct bekam er Bromanilsäure und Dibromhydrochinon, und erklärt den Gang der Reaction nach folgender Formel:

$$C_6 H_2 Br_2 O_2 + 2KOH = C_6 Br_2 (OK)_2 O_2 + H_4$$
$$2 C_6 H_2 Br_2 O_2 + H_4 = 2 C_6 H_2 Br_2 (OH)_2.$$

[1] Ann. 143, 318.
[2] Ann. 69, 311.

Befremdend ist es, dass bei der Einwirkung von Alkalien auf Dihalogenchinone keines von diesen durch Hydroxyl ersetzt wurde, was vielleicht auf die allzu grosse Verdünnung der Laugen zurückzuführen ist. Die Vermuthung, dass concentrirtere Laugen auf die Dibromchinone in der Richtung einwirken werden, dass entweder beide oder ein Brom durch Hydroxyl ersetzt werden könnte, ist eigentlich naheliegend und versuchte ich deshalb in dem von mir erhaltenen Dibromchinon die Bromatome durch Hydroxyle zu ersetzen.

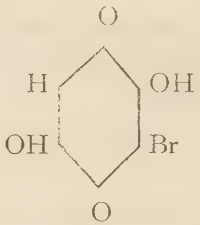
Das zu meinen Versuchen angewandte m-Dibromchinon habe ich einige Mal umkrystallisirt und die Reinheit desselben durch eine Schmelzpunktbestimmung constatirt.

Natronlauge gegenüber verhielt sich das Dibromchinon wie das entsprechende Dichlorchinon; es wurde von — selbst verdünnter — Lauge zunächst grün gefärbt und dann unter Braunfärbung gelöst. Bei Anwendung concentrirter Laugen scheiden sich aus solchen Lösungen nach kurzer Zeit violet flimmernde Kryställchen ab. Es war dadurch offenbar angezeigt, mit stark concentrirten Lösungen zu arbeiten, und ich verfuhr in folgender Weise. Das Dibromchinon wurde mit wenig Wasser gemischt und dazu tropfenweise verdünnte Natronlauge zugegeben. Es wird, wie schon erwähnt, zunächst grün gefärbt und dann beim gelinden Erwärmen unter Braunfärbung gelöst. Man kühlt die Lösung ab und gibt zu derselben Natronlauge, welche auf 1 Theil festes Natron 1 Theil Wasser enthält, wobei sich ein flimmernder violeter Niederschlag abscheidet. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Die getrocknete Masse löst man in Wasser, worin sich die

Substanz mit einer schön violetrothen Farbe auflöst; man säuert die Lösung mit Salzsäure an, extrahirt dieselbe mit Aether, dampft ihn ab und krystallisirt das erhaltene Product aus Benzol um. Man bekommt so ziegelrothe Krystalle, welche in Chloroform sehr schwer löslich, in Alkohol, Essigsäure und Wasser (mit violet rother Färbung) leicht löslich sind. Den Schmelzpunkt konnte man nicht bestimmen, da die Substanz bei 164° sich zu zersetzen anfängt.

Dieses ganze Verhalten deutet darauf hin, dass bei der Wechselwirkung von Dibromchinon und Natronlauge als Hauptreactionsproduct Monobromdioxychinon resp. dessen Natriumsalz entsteht, was auch durch die Ermittelung des Bromgehalts bestätigt wurde.

Berechnet für



Abgewogene Substanzmenge: 0,3248 g; erhalten 0,279 g AgBr, entsprechend 0,119 g Br. Berechnet 36,53 %: gefunden 36,64 %.

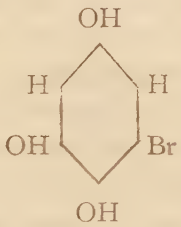
Das stark alkalische Filtrat von Monobromdioxychinon wurde mit concentrirter Salzsäure übersättigt und mit Aether extrahirt. Der Aether wurde grösstentheils verdampft und der Rest mit viel Lygroin durchschüttelt. An den Wänden des Gefässes haftet ein wenig Harz, von welchem die klare Ligroinlösung leicht abfiltrirt werden konnte. Das Ligroin wurde fast vollständig abgedampft, der Rückstand wieder mit viel Ligroin geschüttelt und diese Operation so lange wiederholt, bis der Rückstand nach dem Ab-

dampfen des Ligroins fast farblose Krystalle darstellte. Dieselben schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 155. Die Substanz ist in Wasser, Eisessig und Alkohol leicht löslich, in Benzol weniger leicht als in Alkohol, in Ligroin ist sie sehr schwer löslich.

Die Untersuchung dieses Körpers zeigte, dass ein Monobromoxyhydrochinon vorlag. Die ausgeführten Analysen haben folgende Resultate ergeben.

I. Die verbrannte Substanzmenge 0,3965 g liefert 0,506 g Kohlensäure, entsprechend 0,138 g Kohlenstoff und 0,106 g Wasser, entsprechend 0,0118 g Wasserstoff.

II. Brombestimmung: abgewogene Substanzmenge 0,249 g; erhalten 0,2309 AgBr, entsprechend 0,0985 g Brom.



	Berechnet für	Gefunden
C	= 35,12 %	34,8 %
H	= 2,44 %	2,97 %
Br	= 39,02 %	39,56 %
O	= 23,42 %	

Versuch der Darstellung des Nitrochinons aus dem Nitro-p-Amidophenol von Hübner.[1]

Zum Zweck der Darstellung eines Nitrochinons vermuthete ich in dem von Hübner dargestellten Nitro-p-Amidophenol einen geeigneten Ausgangskörper zu finden. Nach seinen Angaben[2] stellte ich das

[1] Ann. Chem. u. Ph. 210, 378.

[2] Ann. Chem. u. Ph. 210, 378.

Nitroamidophenol dar und konstatirte seine Reinheit durch eine Elementaranalyse, deren Resultat folgendes war:

Stickstoffbestimmung: verbrannte Substanzmenge 0,1105 g erhalten 16,4 cbcm Stickstoff bei 13° C. und 757 mm Barometerstand.

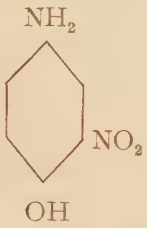
Berechnet für $C_6 H_6 N_2 O_3$	Gefunden
18,18 %	17,73 %

Aus diesem Nitroamidophenol versuchte ich das Nitrochinon zu erhalten und zwar durch Oxydation mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung. Gleich am Anfang des Versuches constatirte ich die höchst auffallende Thatsache, dass das Nitro-p-Amidophenol in Schwefelsäure vollständig unlöslich ist, was vielleicht auf die Stellung der acidificirenden Nitro- und Hydroxylgruppe zurückzuführen ist. — Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, das Nitroamidophenol in das Nitrochinon zu überführen, was wegen der Unlöslichkeit des ersteren in Schwefelsäure erklärlich ist.

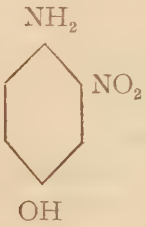
Dass das Hübner'sche Nitroamidophenol in Säuren unlöslich ist, ist um so mehr bemerkenswerth, dass — wie weiter gezeigt werden soll — ein anderes Nitroamidophenol, und zwar das aus dem von Noelting[1] erhaltene m-Nitrodiazobenzolimid durch Zersetzen desselben mit Schwefelsäure dargestellte Nitroamidophenol in Säuren sehr leicht löslich ist und sich glatt in ein Nitrochinon überführen lässt. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Nitroamidophenole gegenüber dem Oxydationsmittel lässt sich ungezwungen erklären durch verschiedene Constitution derselben; da nun die Constitution des aus m-Nitrodiazobenzo-

[1] Ber. d. D. Ch. Ges. 25, 3329.

limid dargestellten Nitroamidophenols mit voller Sicherheit bewiesen ist, wonach demselben folgende Formel zukommt:



so muss das Hübner'sche ein isomeres sein und besitzt höchstwahrscheinlich die folgende Constitution:



Die Formel erklärt auch einigermassen durch die in Orthostellung zur Amidogruppe befindliche acidificirende Nitrogruppe die Unlöslichkeit dieses Körpers in Säuren.

Darstellung des Mononitrochinons.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Chinons diente mir das von Zeitlin erhaltene Nitroamidophenol, welches aus dem Noelting'schen[1] m-Nitrodiazobenzolimid leicht dargestellt werden kann.

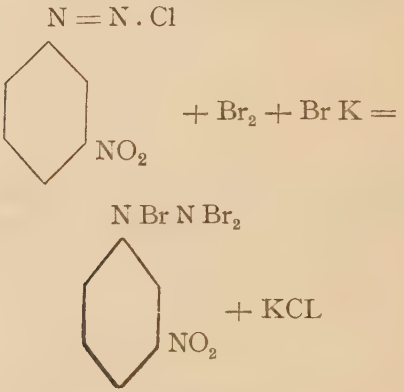
50 g Metanitranilin wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, diazotirt.

Die klare filtrirte Lösung der Diazoverbindung wurde mit der theoretischen Menge Brom (1 Molekül)

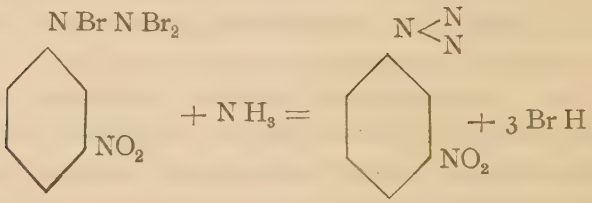
[1] Ber. d. D. Ch. Ges. 25, 3329.

in concentrirter Bromkaliumlösung (mindestens 1 Molekül) gelöst, versetzt. Das Diazoperbromid scheidet sich als voluminöser gelber Niederschlag aus.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Man filtrirt das ausgeschiedene Diazoperbromid ab und wäscht es mit Eiswasser aus. Das so erhaltene m-Nitrodiazobenzolperbromid wurde in einen grossen Ueberschuss concentrirten Ammoniaks in kleinen Portionen eingetragen. Es tritt sofort eine Umsetzung des m-Nitrodiazobenzolperbromids in m-Nitrodiazobenzolimid ein. Die Reaction bei der Umsetzung ist eine ziemlich heftige; sie verläuft nach folgender Gleichung:



Das m-Nitrodiazobenzolperbromid verändert sein Aussehen und das gebildete m-Nitrodiazobenzolimid scheidet sich als leichter grauer Niederschlag aus.

Durch Filtriren, Auswaschen und Umkrystallisiren

aus verdünntem Alkohol erhält man dasselbe in Form hellgelber glänzender Blättchen von Schmelzpunkt 71°.

Das ganz reine Product ist schneeweiss, färbt sich aber am Lichte bald gelb. Es ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Eisessig, sehr wenig in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem.

Zur Ueberführung des m-Nitrodiazobenzolimids in das Nitro-p-Amidophenol wird ersteres in kleinen Portionen in auf 60—70° erwärmte verdünnte Schwefelsäure (2 Mol. concentrirte Schwefelsäure und 1 Mol. Wasser) eingetragen. Das Ende der Reaction kennzeichnet sich durch das Aufhören des Schäumens und das Verschwinden der öligen Tropfen. Die Reactionsflüssigkeit wird darauf mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge neutralisirt; man fällt die freie Base mit Natriumbicarbonat aus, worauf dieselbe nach dem Absaugen und Auswaschen aus Wasser umkrystallisirt wird; sie stellt dunkelrothe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128° dar.

Mononitrochinon.

5 g des oben beschriebenen Nitro-p-Amidophenols wurden in 2500 g Wasser gelöst, mit Schwefelsäure bis zur Entfärbung der Lösung versetzt und das halbe Gewicht vom angewandten Nitro-p-Amidophenol an Kaliumbichromat in wässeriger Lösung unter Umschütteln zugegeben. Die Reaction findet schon in der Kälte statt und zur Vervollständigung derselben erwärmt man die Flüssigkeit nicht höher als auf 20 bis 30°. Nachdem die Kaliumbichromatlösung eingetragen ist, scheiden sich nach einigen Minuten goldgelbe schillernde Kryställchen ab. Dieselben werden schnell abfiltrirt und gut mit Wasser ausgewaschen.

Aus dem Filtrat können weder durch Aufkochen und Abkühlen, noch durch Ausziehen mit Aether nennenswerthe Mengen des Chinons erhalten werden; je rascher man arbeitet, desto reiner ist das Endproduct und desto besser die Ausbeute. Zweckmässig ist auch mit kleinen Portionen zu arbeiten. Die Lösung darf nie concentrirter, als oben angegeben sein; auch ist ein Ueberschuss von Schwefelsäure und Kaliumbichromat und Erhöhung der Temperatur über 30° zu vermeiden. Selbst die zur Oxydation angewandte Substanz muss äusserst rein sein und darum ist es zweckmässig, das Nitro-p-Amidophenol einige Male umzukrystallisiren.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man goldgelbe schillernde Krystalle, die sich über 206° zersetzen.

Das Mononitrochinon ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem spurenweis löslich, sehr schwer in Aether, Ligroin und Benzol; in Aceton, Eisessig und Chloroform ist es leicht löslich. Es löst sich in Alkalien mit braunvioletter Farbe und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder ausgeschieden. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Die Haut wird von diesem Körper dauernd schwarz gefärbt. Die ausgeführten Analysen haben folgende Resultate ergeben:

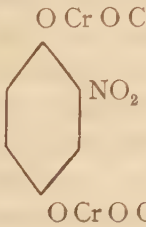
I. Stickstoffbestimmung: verbrannte Substanzmenge 0,236 g, erhalten 20 cbcm Stickstoff bei 20° C. und 739 mm Druck.

II. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung: die verbrannte Substanzmenge 0,2004 g liefert 0,3455 g Kohlensäure, entsprechend 0,0942 g Kohlenstoff und 0,0445 g Wasser, entsprechend 0,00494 g Wasserstoff.

Berechnet für $C_6H_3NO_4$		Gefunden
C	= 47,05 %	47 %
H	= 1,96 %	2,46 %
N	= 9,15 %	9,62 %
O	= 41,84 %	

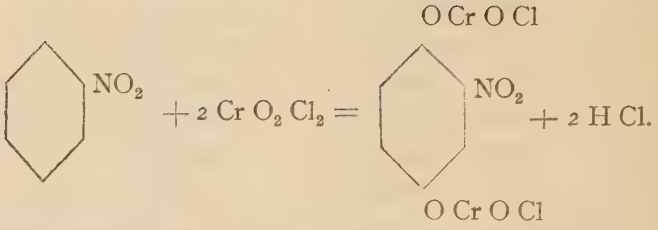
Es war nun von Interesse, das oben beschriebene Nitrochinon mit einem von Etard[1] beschriebenen zu vergleichen. Zu diesem Zwecke versuchte ich letzteres nach den Angaben des genannten Chemikers darzustellen.

50 g Chromoxychlorid werden tropfenweise zu 200 g Nitrobenzol unter Erwärmen auf 150—170° zugegeben, wobei die Flüssigkeit oft umgerührt wird, damit das Chromoxychlorid mit dem Nitrobenzol sich inniger vermische und das erstere sich nicht verflüchtige. Während der Reaction entweicht Salzsäure. Nachdem die Operation zu Ende ist, wird behufs Entfernung der Salzsäure noch 10 Minuten erwärmt; es resultirt ein dunkelbraunes unreines Product, das aus dem festen Derivate und dem überschüssig angewandten Nitrobenzol besteht. Der resultirende Körper hat die Zusammensetzung:



Es entsteht durch die Wechselwirkung von Chromoxychlorid auf Nitrobenzol, wobei Salzsäure frei wird.

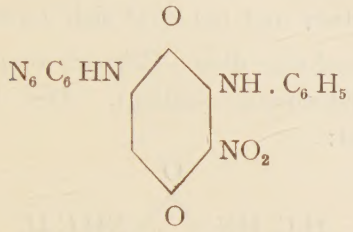
[1] Ann. de Chemie et de Physique 22, 272.



Der gebildete Körper wird nun in viel Wasser gelöst, die Lösung stark durchgeschüttelt und einige Zeit ruhig stehen gelassen. Der gebildete Körper von der Zusammensetzung $C_6 H_3 (NO_2)\ 2CrO_2 Cl$ ist im überschüssig angewandten Nitrobenzol gelöst. Um die so gewonnene ölförmige gelbe Masse vom Chromoxyd zu befreien, wird sie wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Natronlauge übersättigt und im Scheidetrichter von Nitrobenzol getrennt, darauf so lange gekocht, bis alles Chromoxyd ausgefallen ist; dasselbe wird durch Abfiltriren entfernt. Durch Versetzen der Lösung mit Salzsäure sollten sich nun, nach Etard's Angaben, goldgelbe Blättchen ausscheiden, welche das gesuchte Nitrochinon darstellen sollen. Wie nun meine vielen Versuche zeigten, tritt dies unter keiner Bedingung ein, zu welcher Behauptung mich zahlreiche Versuche unter allen möglichen Variationen berechtigen. — In dieser Richtung arbeitete auch Richter, indem er aus dem Nitrobenzol zum Nitrochinon gelangen wollte; auch dieser Forscher konnte, den Vorschriften Etard's folgend, keine Spur von Nitrochinon erhalten. Durch persönliche Mittheilung von Prof. Etard erfuhr ich, dass dieser Chemiker keine näheren Angaben über sein Nitrochinon machen kann. — Es muss also eine offene Frage bleiben, ob die Ueberführung von Nitrobenzol durch Oxydation mit Chromoxychlorid in das Nitrochinon überhaupt in der von Etard angegebenen Weise

verläuft, — nach meinen Versuchen dürfte dies kaum der Fall sein.

Darstellung des Mononitrodianilidchinons.



Bei der Einwirkung von primären Aminen auf die »eigentlichen« Chinone, als deren Hauptrepräsentanten Benzochinon und Naphtochinon anzusehen sind, entstehen wohlcharakterisirte Verbindungen. Diese Substanzen bilden sich leicht, auch schon in der Kälte, wenn man Amine, welche eine oder mehrere Amidogruppen enthalten, auf Chinone einwirken lässt. Hesse[1] erhielt aus Anilin und Chloranil das Chloranilanilid, dessen Zusammensetzung 1863 von A. W. Hoffman[2] ermittelt worden ist. A. W. Hoffmann stellte auch das Chinonanilid $C_{18} H_{14} N_2 O_2$ aus Anilin und Chinon dar, und erhielt aus Chinon und Toluidin eine analoge Verbindung. — Aus dem Bromanil wurde endlich von Stenhouse[3] mit Anilin eine Verbindung gewonnen, welche als Bromanilanilid bezeichnet wurde.

Ich versuchte auch aus Mononitrochinon ein Condensationsproduct mit Anilin darzustellen und verfuhr dabei auf folgende Weise.

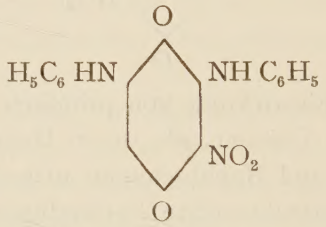
Mononitrochinon wurde mit überschüssigem Anilin und Alkohol zusammengebracht und erwärmt. Dabei

---

[1] Jahresbericht f. Ch. 1860, 283.
[2] Jahresbericht f. Ch. 1863, 415.
[3] Ann. Ch. u. Ph. 90, 307.

geht das Mononitrochinon in Lösung und beim Erkalten scheiden sich glänzende stahlblaue Nadeln aus. Aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt bildet dieser Körper schöne büschelförmige stahlblaue Nadeln, die bei 260° schmelzen und bei 263° sich zersetzen.

Die Untersuchung dieses Körpers zeigte, dass ein Mononitrodianilidochinon vorliegt. Der Körper hat folgende Formel:



Die ausgeführten Analysen haben folgende Resultate ergeben.

I. Stickstoffbestimmung: verbrannte Substanzmenge 0,1135 g, erhalten 11,8 cbcm. Stickstoff bei 14° und 757 mm Druck:

II. C- und H-bestimmung: die verbrannte Substanzmenge 0,2 liefert 0,4689 g Kohlensäure, entsprechend 0,1279 g Kohlenstoff, und 0,0765 Wasser entsprechend 0,0085 g Wasserstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18} H_{13} N_3 O_4$	
C = 64,48 %	63,95 %
H = 3,88 %	4,25 %
N = 12,54 %	12,37 %